

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-094821

(43)Date of publication of application : 16.04.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/08
C25D 13/02

(21)Application number : 03-071665

(71)Applicant : GOULD INC

(22)Date of filing : 04.04.1991

(72)Inventor : DI FRANCO DINO F

(30)Priority

Priority number : 90 503996 Priority date : 04.04.1990 Priority country : US

(54) MANUFACTURE OF ELECTRODEPOSITED ELECTRODE FOR CHEMICAL BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture an electrode by electrodeposition.

CONSTITUTION: An aqueous solution containing an electrodeposing electrolytic substance, for example, an aqueous solution containing a resin or a surface active agent, is used as an electrolytic bath, electrode substances such as manganese dioxide particles and carbon particles are dispersed in the bath, and voltage is applied through a conductive substrate and the electrolytic bath to electrodeposit particles on the substrate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-94821

(43)公開日 平成5年(1993)4月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/08	B	9270-4K		
C 2 5 D 13/02		7179-4K		
H 0 1 M 4/08	L	9270-4K		

審査請求 未請求 請求項の数26(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-71665	(71)出願人	591067901 グールド インコーポレイテッド GOULD INCORPORATED アメリカ合衆国 オハイオ 44095, イー ストレイク, カーティス プールバード 35129
(22)出願日	平成3年(1991)4月4日	(72)発明者	デイノ フロリアノ デイ フランコ アメリカ合衆国, オハイオ 44143, メイ フィールド ビレッツジ, ゾーン レーン 553
(31)優先権主張番号	5 0 3 9 9 6	(74)代理人	弁理士 青木 朗 (外4名)
(32)優先日	1990年4月4日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

(54)【発明の名称】 化学電池用の電着した電極の製法

(57)【要約】

【目的】 化学電池用電極の製法に関し、この電極を電着によって製造することを目的とする。

【構成】 電着性電解質を含む水溶液、たとえば樹脂または界面活性剤の水溶液を電解質浴として使用して、この浴に電極物質、たとえば二酸化マンガンの粒子と、カーボンの粒子とを分散させ、導電性基板と浴とを通して電圧を印加して粒子を基板に電着させるように構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学電池用の電着した電極の製法であつて、(a) 電着性電解質の水溶液と、少なくとも 1 つの型の粒状電極物質とを調製して、水溶液に粒状電極物質の分散体を形成し、(b) この粒状電極物質の分散体を含む水溶液を導電性基板に接触させ、次に (c) この導電性基板と水溶液とを通して電圧を印加して、粒状電極物質を導電性基板に電着させる工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】 工程 (a) において、粒状炭素質物質を電極物質に混合する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 工程 (c) において、水溶液の pH を約 4 ～ 約 6 に保つ、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 粒状物質の大きさを約 $50 \mu\text{m}$ 以下とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 5】 電着性電解質を電着性樹脂とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 6】 電着性電解質を水分散性第四級アンモニウム樹脂とする、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】 工程 (a) において、粒状電極物質と粒状炭素質物質とを、溶剤を含む電着性樹脂と酸との混合物に加えた後、溶剤を蒸発させ、残渣を水に分散させて、粒状電極物質と粒状炭素質物質との水溶液中の分散体を形成する、請求項 2 記載の方法。

【請求項 8】 導電性基板と水溶液とを通して約 10 ～ 約 60 V の電圧を印加する、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】 導電性基板を、銅、ニッケル、ステンレス鋼、真鍮およびアルミニウムからなる群から選ぶ、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 10】 導電性基板を銅とする、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】 電極物質を、二酸化マンガン、硫化鉄、硫化銅、クロム酸銀、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化銅、酸化ニッケル、一フッ化炭素、酸化バナジウムおよびカドミウムからなる群から選ぶ、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】 粒状物質の大きさを $50 \mu\text{m}$ 以下とする請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】 粒状電極物質を二酸化マンガンとし、粒状炭素質物質をカーボンおよびグラファイトからなる群から選ぶ、請求項 11 記載の方法。

【請求項 14】 粒状電極物質を V_6O_{13} とし、粒状炭素質物質をカーボンおよびグラファイトからなる群から選ぶ、請求項 11 記載の方法。

【請求項 15】 電着性電解質を電着性界面活性剤とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 16】 電着性界面活性剤を陰イオン性および両性の界面活性剤からなる群から選ぶ、請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】 工程 (a) において、界面活性剤水溶液を pH 4 ～ 6 とし、次に粒状物質を界面活性剤水溶液に加

えて、この界面活性剤水溶液中の分散体を形成する、請求項 16 記載の方法。

【請求項 18】 酸または塩を加えて界面活性剤溶液の pH を 4 ～ 6 に保つ、請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】 酸または塩を、 H_2SO_4 、 Na_2SO_4 および K_2SO_4 からなる群から選ぶ、請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】 導電性基板と水溶液とを通して、電圧 10 ～ 60 V を印加する、請求項 17 記載の方法。

【請求項 21】 基板を、銅、ニッケル、ステンレス鋼、真鍮およびアルミニウムからなる群から選ぶ、請求項 17 記載の方法。

【請求項 22】 基板を銅とする、請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】 電極物質を、二酸化マンガン、硫化鉄、硫化銅、クロム酸銀、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化銅、酸化ニッケル、一フッ化炭素、酸化バナジウムおよびカドミウムからなる群から選ぶ、請求項 21 記載の方法。

【請求項 24】 粒状物質の大きさを $50 \mu\text{m}$ 以下とする、請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】 粒状電極物質を二酸化マンガンとし、粒状炭素質物質をカーボンおよびグラファイトからなる群から選ぶ、請求項 23 記載の方法。

【請求項 26】 粒状電極物質を V_2O_5 とし、粒状炭素質物質をカーボンおよびグラファイトから選ぶ、請求項 23 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化学電池用電極を電着技術によって製造する方法に関する。

【0002】

【発明の背景】 化学電池は、産業界および消費者が定置または可搬用の機器を動作させるための電源として広く使用されている。機器はできるだけ小型にパッケージ化するようになったので、電池業界には、このような機器とともにパッケージ化すべき一層小型でかつ強力な電池に対する要望が高まった。化学電池が市場に現れて以来、ほとんどの電池は円筒形の構造を使用してきた。この型の構造の次に、小型のボタン電池、平型電池および特殊な用途に設計された変形の電池が現れた。

【0003】 カメラ、ラジオ、テレビジョンおよびこれらと同様な小型のエレクトロニクス応用機器のように小型で携帯可能な製品が現れるのに伴って、超薄型で高エネルギーの電池が広く求められるようになった。リチウム電池は、高エネルギー密度で、高容量であり、平坦な放電曲線を有し、かつ 5 年を超える貯蔵寿命を有するので、平板型リチウム電池の進歩した技術は、製品の設計および性能の可能性を拡大する。平板型電池は、心臓モニタ、温度計、産業設備生命ガス流量計、電卓、コードレス電話およびポケットテレビジョンから電子秤に至るまでの一般消費者用の製品にすでに使用されている。

【0004】 すべての電池は正極、負極および電解質を

有する。陰極に二酸化マンガンを使用するときは、二酸化マンガンを含むスラリーを調製し、次にこれを電極に形成する、すなわち集電極の表面に伸ばして薄膜電極に成形する。

【0005】1960年代の始めに金属物品を塗装するのに電着技術が導入されて以来、この方法は、自動車工業および器具工業において多様な製品を被覆する技術として世界中で広く応用されてきた。この方法は次の論文に詳細に記載されている。

(1) Fritz Beckの“Review Article Electrodeposition of Polymer Coatings”, *Electrochimica Acta*. Vol. 33, No. 7, pp839~850, 1980.

(2) Fritz BeckおよびHarold Guderの“Electrodeposition of Paint in Carbon Black Filled Systems”, *J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology*. Vol. 134, No. 10, pp2416~2424, 1987および

(3) Percy E. Pierceの“The Physical Chemistry of the Cathodic Electrodeposition Process”, *Journal of Coating Technology*, Vol. 53, No. 672, January 1981.

上記論文の要点は、本明細書に引用してある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電着技術を使用して、化学電池用の電着された電極の製法を提供することである。本発明の目的は、化学電池で使用する、電着された陰極の製法を提供することである。本発明の他の目的は、電着技術を使用する、平板状の電極の製法を提供することである。本発明の他の目的は、電着技術を使用して平板状の二酸化マンガンの電極を製造することである。上記および付加的な目的は、以下の記載から明かになるであろう。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、化学電池用の電着された電極の製法であって、(a)電着可能な電解質と、少なくとも1つの型の粒状電極物質とを含む水溶液を調製して、この水溶液中に粒状電極物質の分散体を形成し、(b)この粒状電極物質の分散体を含む水溶液を導電性基板と接触させ、(c)この導電性基板と水溶液とを通して電圧を印加して、粒状電極物質を導電性基板上に電着させる工程を含む製法に関する。

【0008】

【作用】電極物質は、たとえば粒状陰極物質として二酸化マンガンを、粒状炭素質物質としてカーボンまたはグラファイトが好ましい。特定の型の電池系への応用においてはポリエチレンオキド(PEO)も使用することができる。

【0009】本明細書で使用する電解質は水中で2つ以上のイオンに解離する物質である。従って電解質溶液は電流を導き、電流によって電気分解される。一般に本発

明で使用するには電解質は浮遊化剤、乳化剤、および水に溶解して電着工程で使用する電解浴となる高分子電解質として作用する界面活性剤または樹脂であることができる。理論を述べるものではないが、界面活性剤または樹脂のような電解質は、水溶液に分散させたとき、正電荷を得るので、基板と溶液とを通して電位を印加したときに、樹脂または界面活性剤は負の導電性基板に向かって泳動すると考えられている。しかし基板と溶液とを通して電位を印加する前に、樹脂または界面活性剤のような電解質の分子が、電極物質の分散した粒子を包囲するかまたはカプセル化して、水溶液と導電性基板とを通して適当な電位を印加すると、樹脂または界面活性剤の分子が電極物質粒子とともに導電性基板に向かって泳動してその表面に沈着する。この沈着は古典的な沈着ではなくて、樹脂または界面活性剤が電子を取込み、および/または負極板においてpHが増加するために溶液から析出することによって生ずる沈着であると考えられる。特に負極板においては、水素が発生して溶液から水素イオンを除去するので、pHが増加し、こうして負極板における溶液のpHが増加する。

【0010】また電解質分子は正電荷を帯び、電極粒子を捕捉し、包囲しまたはカプセル化するときコロイド粒子を形成し、これは適当な電位の影響を受けて導電性基板に泳動することもできる。正電荷を帯びたコロイド粒子の物質移動を電気泳動と呼ぶ。どちらの原因から考えても、正電荷を帯びた電解質たとえば樹脂または界面活性剤の粒子は電極粒子を捕捉または誘引し、適当な電位を印加すると導電性基板に電極粒子を運ぶ。

【0011】本発明で使用する電解質たとえば樹脂または界面活性剤は、中程度の希釈においてさえ2つ以上のイオンに解離し、正電荷を帯びた分子を生成し、これは電極粒子たとえば陰極粒子および炭素質粒子を包囲し、カプセル化しまたは捕捉することができる。印加された電位によって、陰極粒子および炭素質粒子は導電性負極板に泳動してこの上に沈着する。

【0012】本発明で使用する適当な樹脂の例として米国特許3,962,165の開示する型の水分散性第四級アンモニウム樹脂および電極沈着性エポキシ樹脂がある。米国特許3,962,165の開示は、ほぼ完全に本明細書に示されている。適当な界面活性剤は、たとえばn-アルキルアミン、第四級アンモニウム界面活性剤およびポリアミン界面活性剤の塩のような陰イオン性、または両性の界面活性剤である。適当な電解質はアミンとともにエポキシ基含有樹脂である。 H_2SO_4 、 Na_2SO_4 、または K_2SO_4 のような酸または塩を電解質に加えて、樹脂を水分散性および電極沈着性とすることができる。適当なエポキシ樹脂は、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのようなポリヒドリンフェノールのポリグリシダルエーテルである。適当なアミンはモノアミン特にヒドロキシル基含有アミンである。第三級および第二級アミンは第一級アミ

ンより好ましい。適当なアミンの例として、アルカノールアミン、ジアルカノールアミン、トリアルカノールアミン、アルキルアルカノールアミン、アリールアルカノールアミン、アリールアルキルアルカノールアミン、アルキルアミン、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、エチルアミン、プロピルアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミンなどがある。適当な酸はギ酸、酢酸および乳酸

【0013】粒状電極物質は大きさを約50 μ m以下とし、好ましくは約20 μ m以下、もっとも好ましくは約10 μ m以下とする。適当な電極物質の例としては、二酸化マンガ (MnO₂)、一フッ化炭素、酸化バナジウム、クロム酸銀およびクロム酸銀ビスマスのようなクロム酸金属塩、酸化ニッケル、酸化鉛、酸化鉛ビスマスおよび酸化銅のような金属酸化物、硫化銅、硫化鉄のような硫化物、およびカドミウムを含む。

【0014】粒状炭素質物質を使用するときは、カーボンの大きさを約50 μ m以下とし、好ましくは約20 μ m以下、もっとも好ましくは約10 μ m以下とする。好ましい炭素質物質はアセチレンブラックまたはファーンエスブラックである。分散液中で導電性カーボンを沈着した電極物質とカーボンとの混合物は、基板上に導電性沈着層を形成する。こうして電極沈着方法は、所望の沈着した電極を得るまで続けることができる。こうして沈着した層の1つの成分は電子的導電体のカーボンであるので、沈着した層が電気回線を連続して保持し、これによって陰極とカーボンとの混合物を沈着し続けて、所望の厚みとする。粒状カーボンがないと、印加電圧が沈着した物質を通る電圧降下に等しくなったときに、非導電性電極物質の沈着が終ることになるであろう。

【0015】電極物質を含む層を沈着させる導電性基板は、沈着させた電極を使用すべき電池に使用する集電極であることが好ましい。平板状電池においては、導電性基板を銅板とし、電池の集電陰極として作用させることができる。他の適当な基板はニッケル、ステンレス鋼、真鍮およびアルミニウムである。

【0016】電極沈着性樹脂を使用する陰極の製法は次の工程を含む。(a) 粒状カーボンと粒状電極物質たとえば二酸化マンガとをカーボン対二酸化マンガンの比を1対40として混合し、ボールミルで粉碎し、(b) アクリル樹脂たとえばGlidden Companyの商品名K5268として市販されている樹脂に酸たとえば乳酸を加えて水分散性とした樹脂を含む混合物を調製し、(c) 工程

(b)の樹脂含有混合物に、粒状の電極物質と粒状のカー

ボンを加え、必要ならば溶剤たとえばメチルエチルケトンを加えて溶液の粘度を下げて混合物の分散を容易にし、かつ(d) 工程(c)の混合物を水に分散させて、電極粒子とカーボン粒子を含む電着浴を調製する。もし工程(c)で溶剤を使用すれば、分散液を再びボールミル粉碎して、粒子を溶液に適切に混和した後、溶剤を蒸発させることができる。

【0017】電着浴は、浴の固体成分の重量にもとづき、樹脂1~20%、電極物質0.5~4%およびカーボン0.5~4%を含むことができる。特殊な電着浴は、水溶液100ml中に、V₆O₁₃ 対カーボンの比を18対1とした混合物約24gを含み、樹脂約18gおよび乳酸約4gを含むことができる。

【0018】電極沈着性界面活性剤を使用する陰極の製法は次の工程を含む。(a) 粒状カーボンと、粒状電極物質たとえば二酸化マンガとをカーボン対二酸化マンガンの比を1対40として混和してボールミル粉碎し、

(b) 陰イオン性または両性の界面活性剤0.1~5重量%を含む水溶液を調製し、H₂SO₄を加えて溶液のpHを約4~6に保ち、かつ(c) 工程(a)で混和し粉碎した粒子を、所望の濃度の界面活性剤溶液に加え、激しく攪拌して粒子を溶液に分散させる。典型的な電着浴は、界面活性剤約0.1重量%、カーボンと電極物質との混合物約1重量%を含む水溶液であり、カーボン対電極物質の比は1対40である。

【0019】本発明の電着性樹脂または界面活性剤を使用するときは、浴に印加する電位を10~60Vの間の任意の電圧とすることができる。沈着速度は電圧の増加に伴って増加する。

【0020】

【実施例】

例1

電着樹脂含有浴は、上記のように調製して、アクリル樹脂(K5268)18.5gと、V₆O₁₃ 対カーボンの重量比が18:1のV₆O₁₃ とカーボン混合物24gと、乳酸4gとを含む水溶液100mlを得た。この水溶液を150mlのビーカーに入れ、銅板を陰極の導電性基板として使用し、イリジウムで被覆したチタンからなる寸法の安定した陽極を対向電極として使用した。銅基板にV₆O₁₃ /カーボンを電着させるために、電圧を変えて印加した。銅板の活性陰極面積は0.89平方インチ(5.7cm²)であり、陽極-陰極間距離は0.5インチ(12.7cm)であった。実験データとして、電着電圧、電着時間、沈着した被覆層の重量、ピーク電流および電着工程の65秒における電流を表1に示す。

【0021】

【表1】

電 着 条 件 と 結 果

電 極 試 料	電 圧 (V)	電 着 時 間 (秒)	電 着 重 量 (g)	ピーク 電 流 (A)	電 流 (65秒) (A)
1	10	65	.045	.077	.042
2	10	130	.057	.082	.053
3	10	260	.070	-	-
4	20	65	.093	.18	.08
5	40	65	.131	.38	.18
6	60	65	.266	.53	.37

【0022】例2

数個の二酸化マンガン電極を次のごとく作製した。まずカーボン(C)と粒状二酸化マンガン(MnO₂)を重量比1対39として混合し、このC/MnO₂混合物4gを、Akzo Chemical Companyの商品名Armac #1336の陰イオン性界面活性剤0.4重量%溶液2.0lに加えた。混合物と溶

* 陽極-陰極間距離は0.5インチ(1.27cm)であった。最初にC/MnO₂混合物を含む溶液1.5lを、電着セルに入れ、次に多様な電着を行った後に、C/MnO₂混合物を含む溶液を追加して、沈着した物質を補給した。電着は、浴のpHを5~5.5の間に保ち、30Vで2分間行った。平均電流、浴に作用させた平均電流・分、平均電流密度、電着後のpH、および電極に沈着した重量と厚みを表2に示す。浴のpHはH₂SO₄を加えて所定の値に保った。

【0023】

【表2】

電 着 条 件 と 結 果

電 極 試 料	平均 電 流 (A)	平均電 流・分 (A・分)	平均電 流密度 (A/dm ²)	pH(電 着後)	電 着 重 量 (g)	電 着 厚 み (ミル)
1	2.35	4.7	1.21	4.85	2.4	9.0
2	3.07	12.28	1.60	4.07	2.49	9.0
3	3.46	20.76	1.77	3.2	2.55	9.0
4*	4.56	36.48	2.34	3.2	1.73	6.0
5*	5.49	54.9	2.79	3.05	1.03	4.75
6*	5.87	70.44	3.02	3.05	.54	1.00
7**	5.13	71.82	2.62	3.12	1.65	7.00

* 浴溶液に 100ml添加

** 浴溶液に 200ml添加

【0024】連続的に電極に沈着させる方法としては、電着セルに電着浴を連続的に補給するための貯槽、浴溶液のpHを4~6の間に制御する方法、さらに浴溶液を攪拌するインラインホモジナイザとしてポンプを設け、粒

要であろう。浴溶液のpHを制御する方法として次の方法が考えられる。

(a) 電着中に、陽極の周りに陽イオン交換膜を置いて、水素イオンを多く含む溶液が浴溶液全体と混合することを防止する。

(b) 溶液にNaOHまたは他の適当な物質を加えて溶液のpHを保つ。

(c) 限外濾過膜を使用して浴から酸を除く。限外濾過膜は、コロイド溶液の濾過に使用するものであって、分散した粒子を通さないが、液体を通すものである。

【0025】例3

例2で記載したようにして作製した電極試料2を化学電池用の二酸化マンガ(MnO_2) 電極として使用した。銅基板が電池の集電極であり、その周辺部分を接着性枠で被覆して、二酸化マンガが枠内の領域にのみ沈着するようにした。集電極の背面は、テフロンテープで被覆して、電着中に二酸化マンガが背面に沈着しないようにした。電着後、テフロンテープを除いて、電池のターミナルとして作用する銅の表面を露出させた。接着性枠に囲われた二酸化マンガが沈着した電極の露出面に、炭酸エチレンと炭酸プロピレンとの混合物を2滴滴下した。この接着性枠に囲われた二酸化マンガ電極の上に固体電解質すなわちセパレータの薄片を置いた。固体電解質の組成は次の通りであった。

ポリエチレンオキシド錯体 3.0 g

過塩素酸リチウム LiClO_4 0.12 g

炭酸エチレン 4.5 g

炭酸プロピレン 0.74 g

【0026】厚み1.5ミル (0.038mm) のリチウム薄片を固体電解質の上に置き、次に銅基板とほぼ同一の寸法の銅板を置いた。こうして形成したセルを加圧下で温度約 300°F (149°C) に加熱して上の銅板の周辺部分を下の

銅基板の周辺の接着性枠に接着し、封止された Li/MnO_2 電池を作製した。この小型電池を 75Ω の負荷を通して放電した。時間の経過に伴って観察した電圧を表3に示す。なお開放回路の電圧は2.9Vであった。

【0027】

【表3】

Li/MnO_2 電池の放電

時 間 (分)	電 圧 (V)
20	2.5
50	2.2
90	2.0
150	1.8
200	1.6
260	1.5
380	1.3
750	1.1
850	1.0

【0028】上記本発明の好ましい実施態様を変更または変化させることは、本発明の精神および範囲から逸脱するものでないことを理解すべきである。